

ПЕРАПРАЦОЎКА І ЗАХАВАННЕ СЕЛЬСКАГАСПАДАРЧАЙ ВЫТВОРЧАСЦІ

УДК 664.282:547.458.6

В. В. ЛИТВЯК, З. В. ЛОВКИС*, Е. В. РЕБЕНОК**, М. П. КУПЧИК***

МОДИФИКАЦИЯ КАРТОФЕЛЬНОГО КРАХМАЛА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

**НПЦ НАН Беларуси по продовольствию, Беларусь, Минск*

***Украинский национальный университет пищевых технологий, Киев*

(Поступила в редакцию 06.02.2007)

Крахмал широко применяется во многих отраслях пищевой промышленности: кондитерской, хлебопекарной, консервной, пищевых концентратной, молочной, мясной, а также в текстильной, бумажной, кожевенной, полиграфической, фармацевтической промышленности, в металлургии, в быту. Кроме того, крахмал используют при производстве сорбита, молочной кислоты, глицерина, ацетона, бутанола, лаков, различных пленок и т. д.

Физико-химические свойства нативного крахмала в значительной степени зависят от природных особенностей крахмалсодержащего сырья и не всегда удовлетворяют требованиям потребителей, что и послужило основой для создания научно-технического направления по разработке способов целенаправленного изменения свойств крахмала, т. е. получения модифицированных крахмалов [1–3].

Большое значение в народном хозяйстве имеют окисленные крахмалы [1, 3–5]. Они широко применяются в пищевой промышленности в качестве желирующего компонента некоторых кондитерских изделий, стабилизатора мороженого, как исходное сырье при производстве набухающего крахмала для сухих смесей мороженого, а также при выработке продуктов в пищевых концентратной, молочной и хлебопекарной отраслях. Так, применение окисленного крахмала в хлебопекарной отрасли позволяет улучшить физические свойства теста, повысить его газоудерживающую способность; сократить продолжительность брожения опары на 30–60 мин; введение в тесто 5 кг окисленного крахмала на 1 т муки способствует увеличению объемного выхода хлеба на 9–18% в зависимости от его вида и качества перерабатываемой муки; при этом улучшается структура пористости хлеба, мякиш становится более эластичным, замедляется черствление [1].

Окисленные крахмалы используют и для технических целей [1]: в производстве бумаги для ее поверхностной проклейки (на поверхности бумаги образуется гладкая твердая пленка, закрывающая поры, что улучшает качество письма и печати); в текстильной промышленности для шлихтования хлопчатобумажной, смешанной и синтетической пряжи (образует на тонкой пряже эластичное покрытие); для подкрахмаливания белья в прачечной и в быту; в строительной промышленности при производстве изоляционного картона, звукоизоляционной плитки.

Цель исследований – проведение модификации картофельного крахмала электрохимическим способом и изучение его физико-химических свойств.

Объект и методы исследований. Опыт проводили в Украинском национальном университете пищевых технологий (г. Киев) в 2005–2007 гг. Объектом исследования служил картофельный крахмал производства ЧМП «Вимал» (Украина, г. Чернигов), согласно ГОСТ 7699 [6].

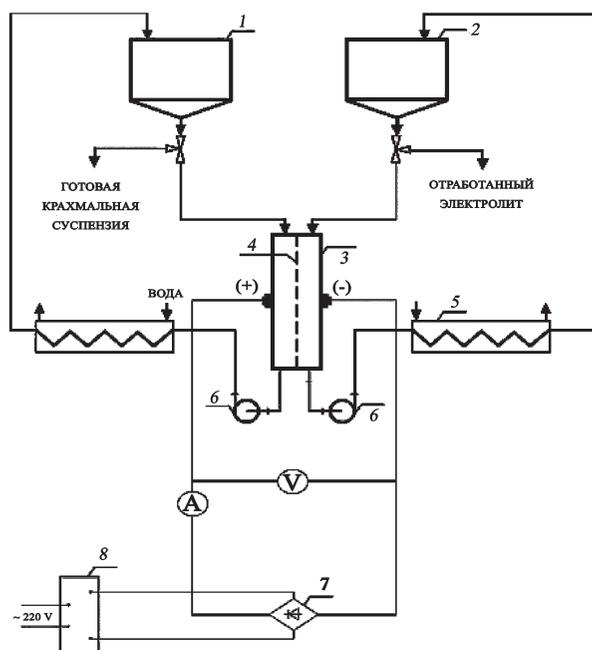


Схема лабораторной установки для электрохимической модификации крахмала: 1 – емкость для крахмального молочка; 2 – емкость для электролита; 3 – электролизер; 4 – ионообменная мембрана; 5 – холодильник; 6 – насос; 7 – диодный мостик; 8 – автотрансформатор; V – вольтметр; A – амперметр

Нативный крахмал подвергали электрохимической обработке в процессе прокачивания крахмальной суспензии через электролизер. Схема получения крахмала, модифицированного электрохимическим способом, показана на рисунке.

Лабораторный электролизер представляет собой электролизную ячейку с графитовым анодом и катодом, изготовленным из нержавеющей стали, в которой ионообменной мембраной разделено катодное и анодное пространство. В качестве анолита выступала 30%-ная крахмальная суспензия, в качестве католита – 2%-ный раствор NaCl. Электрохимическую обработку проводили в течение 60 мин при разной силе тока: 0,2; 0,6; 2 и 7 А. Постоянное значение силы тока в течение 60 мин поддерживали благодаря постепенному уменьшению напряжения на электродах с 220 до 50 V. Электролиз осуществляли при постоянной температуре электролитов.

Для сравнения физико-химических свойств были получены образцы крахмала, окисленного NaClO, окисленного H₂O₂, также образец крахмала, модифицированного HCl.

Окисление крахмала NaClO [3]: в крахмальную суспензию вносили раствор NaClO в количестве, соответствующем 1% активного Cl по отношению к сухим веществам крахмала; реакция

проходила при комнатной температуре в течение 8 ч до полного исчезновения активного Cl.

Окисление крахмала H₂O₂ [7]: окисление крахмальной суспензии осуществляли H₂O₂ (0,2% H₂O₂ в пересчете на сухое вещество суспензии) в течении 1 ч при 45 °С и в присутствии катализатора FeSO₄.

Кислотный гидролиз крахмала [3]: крахмал обрабатывали соляной кислотой (0,72% безводной HCl по отношению к сухим веществам крахмала) при температуре 50±2 °С в течение 60 мин.

Для выделения крахмала готовую суспензию фильтровали через бумагу. Полученный влажный крахмал высушивали на воздухе и измельчали с помощью лабораторной электромельницы.

Определение содержания карбоксильных групп (–COOH) в крахмале проводили титрометрическим методом [8]: крахмал выдерживали 30 мин в 0,1 н. растворе соляной кислоты, промывали дистиллятом и клейстеризовали. Клейстер нейтрализовали 0,1 н. раствором NaOH по фенолфталеину. Для компенсации влияния фосфатных групп проводили холостое титрование нативного картофельного крахмала.

Определение содержания карбонильных, т. е. альдегидных и кетонных групп (=CO), в крахмале проводили согласно методике [9]. Содержание карбонильных групп рассчитывали по количеству соляной кислоты, которая образуется после конденсации карбонила с солянокислым гидроксиламином.

Влажность, кислотность, зольность – по общепринятым методикам согласно ГОСТ 7698 [10].

Содержание амилозы определяли колориметрическим методом [11]: из нативного крахмала путем осаждения и перекристаллизации в бутаноле выделяли амилозу, которую использовали для построения калибровочного графика. Измерения проводили на фотоколориметре КФК-2МП при λ = 590 нм.

Степень полимеризации и полимолекулярность нативного и модифицированных крахмалов – общепринятым методом [12].

Результаты и их обсуждение. Пропускание тока через крахмальное молоко привело к снижению его pH. При силе тока 7 А за первую минуту pH уменьшилось на 3,06 ед., в то время как за следующие 54 мин лишь на 1,32 ед.

Физико-химические свойства картофельного крахмала, модифицированного электрохимическим способом, сходны с окисленными крахмалами. Содержание карбонильных групп у нативного картофельного крахмала, крахмала, гидролизованного HCl, окисленного NaClO, H₂O₂, а также крахмалов, подвергшихся различной электрохимической обработке, представлено в табл. 1.

Таблица 1. Содержание карбонильных и карбоксильных групп у нативного и модифицированных крахмалов, %

Показатель	Нативный крахмал	Крахмал обработанный						
		HCl	NaClO	H ₂ O ₂	Сила тока			
					0,2 А	0,6 А	2 А	7 А
-COOH	–	–	0,197	0,002	0,005	0,011	0,015	0,027
=CO	–	0,008	0,028	0,014	0,003	0,005	0,009	0,019

Электрохимическая обработка, а также окисление H₂O₂ и NaClO обуславливают возникновение в крахмале карбоксильных и карбонильных (альдегидных и кетонных), в то время как кислотная деструкция только карбонильных групп (табл. 1). Наибольшее количество карбоксильных групп обнаружено у крахмала, окисленного NaClO. Содержание карбоксильных и карбонильных групп у крахмала, модифицированного NaClO, составляло 0,197 и 0,028% соответственно.

Увеличение количества электричества, потраченного на обработку крахмала, закономерно приводило к возрастанию степени окисления (табл. 1). Так, при повышении силы тока от 0,2 до 7 А количество карбоксильных и карбонильных групп возрастало на 440 и 533% соответственно.

При пропускании тока через установку на электродах протекают следующие процессы [13]:

катод:

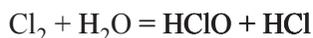


анод:



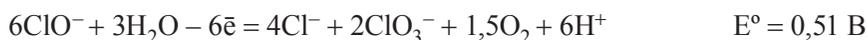
Реакция разложения воды на аноде является нежелательной, поскольку увеличивает расход тока. Для реакции выделения кислорода E° меньше, чем для реакции выделения Cl₂. При этом атомарный кислород также способен окислять крахмал. Уменьшить количество кислорода, выделившееся в результате электролиза, позволяет использование анода, изготовленного из графита – материала, имеющего высокое значение перенапряжения кислорода и проведение процесса при pH > 7.

Кроме этих электрохимических реакций происходят и другие – хлор частично растворяется, образуя хлорноватистую и соляную кислоты:



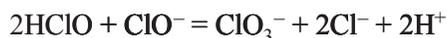
В анолите протекают также два побочных необратимых процесса.

Первый процесс – электрохимическое окисление иона ClO⁻ на аноде до хлорат-иона ClO₃⁻:

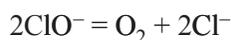


Ионы ClO⁻ разряжаются при значительно меньших потенциалах анода, чем ионы Cl⁻, поэтому на аноде происходит общая разрядка ионов Cl⁻ и ClO⁻.

Второй процесс – химическое окисление иона ClO^- до хлорат-иона:



Возможна также нежелательная химическая реакция разложения гипохлорита, особенно в присутствии ионов железа, меди, никеля:



Поскольку процесс прямого окисления органических веществ на аноде происходит в адсорбируемом состоянии, наиболее вероятным является то, что крахмал окисляется кислородсодержащими соединениями хлора и непосредственно не окисляется током [13].

Как отмечено выше, в процессе электролиза образуется ряд соединений – окислителей, способных окислять крахмал. Очевидно, что все они будут восстанавливаться крахмалом.

Хлорноватистая кислота – сильный окислитель, о чем свидетельствует значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала реакции восстановления иона ClO^- до хлорид-иона:



Причем кислота более сильный окислитель, чем Cl_2 (в реакции восстановления молекулярного хлора величина E° меньше):

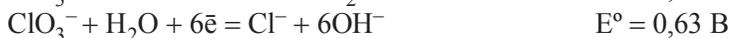


Также HClO (кислая среда) проявляет более сильные окислительные свойства, чем ее соли:



Большая величина E° хлорноватистой кислоты связана с сильным деформирующим влиянием протона на связь $\text{Cl}-\text{O}$, что делает его менее стабильным, а саму кислоту более сильным окислителем.

Сильными окислителями также являются и хлораты:

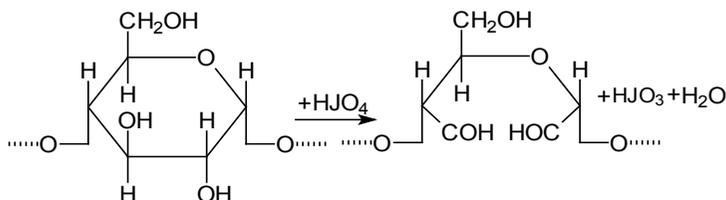


Как видно из значения E° , в кислой среде окислительные свойства хлоратов выражены сильнее, чем в щелочном, приближаясь по силе к хлорноватистой кислоте [13].

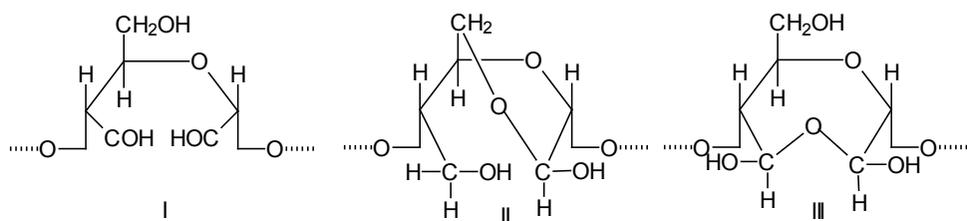
Известно, что при действии окислителей на крахмал происходит окисление спиртовых и альдегидных групп, а также гидролитическое расщепление глюкозидных связей. Степень окисления зависит от расхода реагента и условий проведения реакции [1].

В зависимости от вида реакций, которые происходят при обработке крахмала, различают окислители селективные (избирательные) и неселективные (неспецифические) [3].

Селективный окислитель взаимодействует с субстратом одним способом, поэтому в результате окисления накапливается один продукт реакции. Так, воздействие на крахмал селективного окислителя (йодной кислоты или периодатов) приводит к окислительному расщеплению 2,3-гликольской структуры в углеводах и образованию диальдегидного крахмала, имеющего по две альдегидные группы в глюкозном остатке [3]:



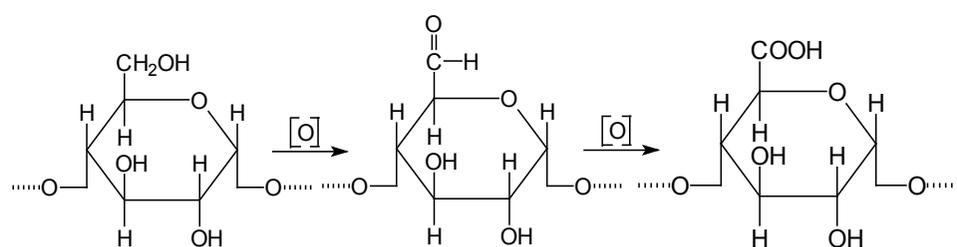
В дальнейшем некоторые альдегидные группы диальдегидного крахмала остаются свободными (I), другие образуют полуацетальную связь с первичными спиртовыми группами (II), кроме этого при взаимодействии с водой может образовываться полуальдегидная связь (III):



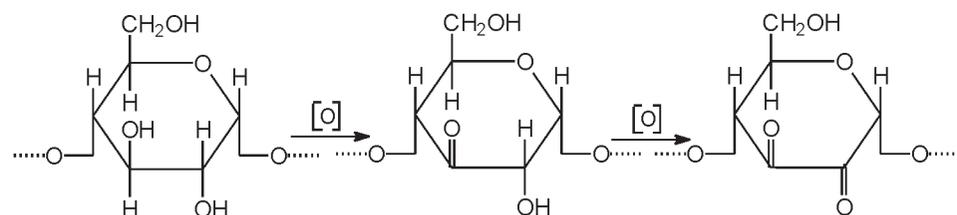
При обработке крахмала йодной кислотой может происходить также окисление восстанавливающих и невосстанавливающих концевых групп с образованием формальдегида и муравьиной кислоты.

Неселективные окислители – хлорноватистая, бромноватистая кислота и т. д. – способны окислять крахмал одновременно разными способами, приводя к накоплению различных продуктов реакции, в результате которых могут происходить следующие окислительные процессы.

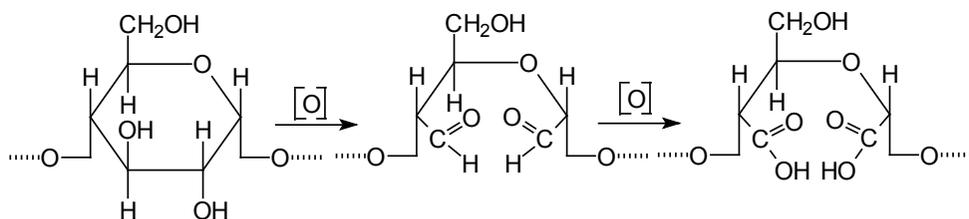
1. Окисление первичного гидроксила у шестого атома углерода с образованием глюкуроновой кислоты или ее остатков [14]:



2. Окисление вторичных гидроксидов у второго и третьего атомов углерода с образованием одной или двух кетонных групп (без разрыва связи C_2-C_3) [15]:



3. Окисление вторичных гидроксидов у второго и третьего атомов углерода с разрывом связи C_2-C_3 и образованием двух альдегидных и, при последующем окислении, карбоксильных групп [14]:



При неселективном окислении крахмала происходит деструкция полисахаридных звеньев с образованием альдегидных групп, которые обычно окисляются быстрее, чем гидроксильные. На начальных стадиях концевые альдегидные группы окисляются в карбоксильные. Хотя альдегидных групп в нативном крахмале очень мало, в результате гидролиза или разрыва полисахаридной цепи в процессе окисления образуются дополнительные альдегидные группы, которые в дальнейшем могут окисляться в карбоксильные.

Также могут окисляться и концевые гидроксильные группы у четвертого атома углерода, группы возле первого атома углерода с разрывом связи C₁–C₂ или с раскрытием пиранозного цикла и т. д. [3].

Важность каждого типа реакций относительно их влияния на свойства окисленного крахмала не одинакова. Так, реакции окисления C₁ гидроксильных (альдегидных) и C₄ гидроксильных групп мало влияют на свойства крахмала, так как они касаются лишь концевых глюкозных звеньев, количество которых незначительно по сравнению с количеством C₂, C₃, и C₆ гидроксильных.

Таким образом, электрохимическая обработка картофельного крахмала сходна с неселективным окислением.

Установлено, что электрохимическая обработка крахмальной суспензии на протяжении 60 мин при силе тока 5 А позволяет получить крахмал, образующий прозрачный, не склонный к гелеобразованию клейстера, при высыхании он образует эластичные пленки.

Благодаря заряженным группам у окисленных крахмалов наблюдается уменьшение склонности клейстера к ретроградации, а также снижение вязкости и повышение прозрачности [3].

Полученные результаты свидетельствуют, что окисление или обработка кислотой крахмала сопровождается деструкцией его молекул (табл. 2). Крахмалы с большей степенью окисления имеют меньшую степень полимеризации. Значение полимолекулярности, которое характеризует неоднородность размеров молекул, наименьшее у кислотномодифицированного крахмала. У окисленных крахмалов полимолекулярность уменьшается с уменьшением степени полимеризации.

Т а б л и ц а 2. Степень полимеризации и полимолекулярность нативного и модифицированных крахмалов, %

Показатель	Нативный крахмал	Крахмал, обработанный						
		HCl	NaClO	H ₂ O ₂	Сила тока			
					0,2 А	0,6 А	2 А	7 А
Средняя степень полимеризации (\bar{P}_n)	1451	677	804	933	1349	1216	1081	975
Средняя масса степени полимеризации (\bar{P}_w)	10941	2620	3392	4254	9807	8390	6313	4689
Полимолекулярность (\bar{P}_w / \bar{P}_n)	7,54	3,87	4,22	4,56	7,27	6,90	5,84	4,81

Были также исследованы качественные показатели полученного крахмала – зольность, влажность и кислотность. Необходимо отметить, что содержание минеральных веществ в крахмале, модифицированном электрохимическим способом, существенно ниже, чем в крахмалах, окисленных химическими окислителями.

Выводы

1. Проведена модификация картофельного крахмала электрохимическим способом в результате прокачивания аналита – 30%-ной крахмальной суспензии – через электролизер в течение 60 мин при постоянной температуре электролитов и разной силе тока: 0,2; 0,6; 2 и 7 А. Поддержание постоянной силы тока достигалось в результате постепенного уменьшения напряжения на электродах. Катализатором служил 2%-ный раствор NaCl.

2. Пропускание электрического тока через крахмальную суспензию приводит к снижению ее рН. С повышением силы тока от 0,2 до 7 А наблюдается увеличение содержания карбоксильных от 0,005 до 0,027% и карбонильных (альдегидных и кетонных) от 0,003 до 0,019% групп при одновременном снижении средней степени полимеризации с 1349 до 975%, средней массы степени полимеризации – с 9807 до 4689% и полимолекулярности – с 7,27 до 4,81%.

3. Электрохимическая обработка крахмала аналогична окислению неселективными окислителями и модификации крахмала кислотами: при пропускании электрического тока образуются хлорсодержащие неселективные окислители и соляная кислота, воздействие которых и обуславливает модификацию крахмала.

Литература

1. Крахмал и крахмалопродукты / Н. Г. Глюк, А. И. Жушман, Т. А. Ладур, Е. А. Штыркова. М.: Агропромиздат, 1985.
2. Технология крахмала и крахмалопродуктов / Н. Н. Трегубов, Е. Я. Жарова, А. И. Жушман, Е. К. Сидорова; Под ред. Н. Н. Трегубова. М.: Лег. и пищ. пром-сть, 1981.
3. Химия и технология крахмала. Промышленные вопросы / Пер. с англ.; Под ред. Р. Л. Уистлера, Э. Ф. Пашаля. М.: Пищ. пром-сть, 1975.
4. Tomasi K. Chemical and functional properties of food saccharides // Boca Raton.: CRC Press, 2003. P. 315–325.
5. C6/C2-C3 oxidized starch as detergent ingredients: патент 5,565,556. US / Stephen W. Heinzman, Cincinnati; Jeffery S Dupont, Ohio, Assignors to The Proctor & Gamble Company, Cincinnati. Заявл. 16.11.1994. Опубл. 15.10.1996.
6. Крахмал картофельный. Технические условия: ГОСТ 7699–78. Утв. и введ. Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам № 2709 от 18.10.78 М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1978.
7. Способ производства модифицированного крахмала: патент 2159252, МПК С 08 В 30/12, С 08 В 31/18. RU / А. И. Жушман, Р. И. Векслер, В. Г. Карпов и др. Заявка 99122109/13. Всерос. науч.-исслед. ин-т крахмалопродуктов. Заявл. 20.10.1999. Опубл. 20.11.2000.
8. Compendium of Food Additive Specifications. Addendum 5 (FAO Food and Nutrition Paper – 52 Add. 5) / Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives 49 th session, Rome, 17–26 June 1997. Rome, 1997.
9. Smith R. J. Characterization and analysis of starches // Starch chemistry and technology / Paschall – New-York: Academic Press Inc, 1967. P. 620–625.
10. Крахмал. Правила приемки и методы анализа: ГОСТ 7698–93. Введ. 01.01.1995. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1995.
11. Mc Grance S. J., Cornell L. H., Rix C. J. A simple and rapid colorimetric method for the determination of amylose in starch products // Starch/Starke. 1998. Vol. 50. N 4. P. 158–163.
12. Рихтер М., Аугустат З., Ширбаум Ф. М. Избранные методы исследования крахмала / Пер. с нем. М.: Пищ. про-сть, 1975.
13. Органическая электрохимия / Под ред. М. Байзера, Х. Лунда. М.: Химия, 1988. С. 497–498.
14. Farley F. F., Nixon R. M. Oxidation of raw starch granules by electrolysis in alkaline sodium solution // Ind. Eng. Chem. 1942. Vol. 34. N 6. P. 677–681.
15. Felton G., Farley F. F., Nixon R. M. Oxidation of starch – action of bromine on gelatinized starch // Cereal Chem. 1938. Vol. 15. P. 678–684.

V. V. LITVJAK, Z. V. LOVKIS, E. V. REBENOK, M. P. KUPCHIK

MODIFICATION OF POTATO STARCH BY THE ELECTROCHEMICAL METHOD AND THE STUDY OF ITS PROPERTIES

Summary

Modification of potato starch is conducted by the electrochemical method and its physical-chemical properties are studied.

Modification of potato starch by the electrochemical method consisted in rolling through an electrolyzer a 30% starched suspension, catolyte – a 2% NaCl solution. The electrochemical treatment was conducted during 60 min at different strength of current: 0.2; 0.6; 2 and 7 A. It was found that the electrochemical treatment of starch was similar to the nonselective oxidation, and the physical-chemical properties of potato starch modified by the electrochemical method depended on the strength of current and turned out to be similar to the properties of oxidized and acid modified starches.